

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-310990**

(43)Date of publication of application : **06.11.2001**

(51)Int.Cl.

C08L 67/00
// (C08L 67/00
C08L 63:02)

(21)Application number : **2000-131495** (71)Applicant : **SAKAMOTO YAKUHIN
KOGYO CO LTD**

(22)Date of filing : **26.04.2000** (72)Inventor : **NANTAKU JUNJI
KATO SHINICHIRO**

(54) FLAME RETARDANT POLYESTER RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT RECYCLABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame retardant polyester resin composition which is excellent in a flame retardance and mechanical characteristics, good in retention thermal stability at the time of molding, generates little halogen gas and is recycled without deterioration of the flame retardance and mechanical strength.

SOLUTION: The composition is obtained by compounding a polyester-based resin of 100 pts.wt. with a halogen-containing epoxy modified entity of 3-50 pts.wt., a flame retardant auxiliary of 0.1-20 pts.wt. and a reinforced filler of 0-150 pts.wt. The epoxy modified entity is represented by formula (I) (provided that R1 and R2 is a glycidyl group, a hydrogen group or a group represented by formula (II); R3 is a lower alkyl group; Y is a halogen atom; r and s are a range of 0-5 and r+s is an integer of 5 or less; X is a halogen atom; p and q are a range of 0-4 and all of p and q are an integer which is not set to 0; n is an average degree of polymerization and it means an integer of 11 or more) and a particle diameter in 99 wt.% or more is 3 mm or less.

*** NOTICES ***

**JPO and INPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is excellent in fire retardancy and a mechanical

characteristic, even if its stagnation thermal stability at the time of shaping is good and it repeats and carries out the reuse of a recycle activity, i.e., the cast, it does not almost have lowering of fire retardancy or mechanical strength, and moreover, there is little halogen system generating gas, and since there is almost no corrosion for a metal contact surface, a precision mechanical equipment, OA equipment, especially electronic parts, etc. are related with the flame retarder for polyester blended with the fire-resistant polyester resin constituent suitable for owner contact electrical-part ingredients, such as a relay and a connector and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thermoplastic polyester system resin represented by polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, etc. is widely used for a machine mechanism element, an electrical part, autoparts, etc. as engineering plastics in recent years using many outstanding properties, such as fabricating-operation nature and a mechanical characteristic. On the other hand, also especially in these industrial ingredients, in the field of the electrical and electric equipment and electronic parts, the demand of safety to a fire increases, the various regulations about flameproofing represented by U.S. UL follow on being strengthened, and the limit on many activities is received.

[0003] Generally, as a flame retarder of polyester system resin, addition mixing of the halogen series flame retardants, such as deca BUROMO diphenyloxide (it omits Following DBDPO) and hexabromobenzene, is carried out, and the antimony trioxide is used, using together as a fire-resistant assistant. However, as a fault of such a conventional low-molecular-weight mold flame retarder, on the surface of mold goods, the flame retarder carried out bleeding, when long duration neglect was carried out at the elevated temperature, the flame retarder sublimated, the appearance worsened and fire-resistant effectiveness had disappeared. Furthermore, when metal mold was corroded or it was used as an electrical insulation material according to generating of the corrosive gas by the pyrolysis at the time of a fabricating operation, there was a trouble that which trouble with a poor contact arose.

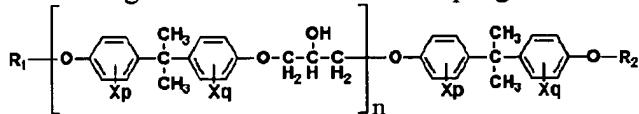
[0004] In order to solve these troubles, how to use oligomer or a polymer mold flame retarder can be considered, and the example using a bromination epoxy resin is shown in JP,53-18068,B etc. However, while the end had been an epoxy group, when it was moreover low molecular weight and polyester resin piled up within a cylinder at the time of molding processing, since the three-dimensions crosslinking reaction by the epoxy group became easy to occur with heating and it was easy to gel, there was a case where molding became difficult.

[0005] Moreover, there is an example using the bromination epoxy resin of the end blockade mold shown in JP,60-26431,B as an approach of improving this trouble. However, since many tribromophenol etc. is used as an end blockade agent, the adverse effect by the residual catalyst at the time of flame-retarder composition and heating at the time of shaping laps, and it will become unstable to heat. in addition -- and since the degree of polymerization is not not much high, it generates oil-like bleeding etc. on the surface of mold goods, and it not only worsens an appearance, but has various inconvenience, such as an adverse effect to the electrical property by generating of corrosive gas.

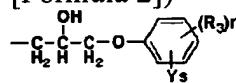
[0006] Moreover, in JP,59-149954,A, the example which uses the amount halogenation

bisphenol A mold phenoxy resin of giant molecules is given. In this patent, the numeric value of the sum total of epoxy value and the phenolic acid number is specified below ten (KOHmg/g). However, if the thermal stability in an elevated temperature worsens and is actually exposed to an elevated temperature 250 degrees C or more at the time of molding, when the phenolic acid number is higher than one (KOHmg/g), since the activity of this residual phenolic group will become high, it also becomes the big cause of generating of the corrosive gas by the pyrolysis by the adverse effect of this thing and a residual catalyst. When this thing was used as an electrical insulation material, there was possibility of trouble generating by a contact fault etc.

[0007] this invention persons are general formulas [* 1], as a result of repeating examination wholeheartedly, in order to develop the flame retarder with little generating of the corrosive gas which moreover has an adverse effect on an electrical property which there is no fear of coloring and gelation and the bleeding of the flame retarder on the front face of mold goods does not have, either have the description which excelled [JP,3-203954,A] in the bromination epoxy mold flame retarder about this fault, and according to the stagnation at the time of shaping further.



(However, inside R1 and R2 of a formula a glycidyl group, a hydrogen radical, or [Formula 2])



It is the radical come out of and shown, and, for R3, the range of a halogen atom, and r and s of a low-grade alkyl group and Y is 0-5. r+s Five or less integer, moreover, X -- a halogen atom, and p and q -- the range of 0-4 -- and the integer and n from which q is set to no p and 0 show 15 or more integers with average degree of polymerization. By being expressed and blending the halogen content epoxy denaturation object whose phenolic acid number of this thing is below 1.0 (KOHmg/g) Generating of the corrosive gas which moreover has an adverse effect on an electrical property which there is no fear of coloring by the stagnation at the time of shaping and gelation further, and the bleeding of the flame retarder on the front face of mold goods does not have, either found out few flame retarders, without reducing the property of resin original remarkably.

[0008] However, with an advance of a technique, the portability of an electron and an electrical part is thought as important so that a word processor and telephone may see, and there is an inclination of small-and-light-izing. With this miniaturization, the current used has also turned into a feeble current and the dirt of merely few metal contacts will also cause a poor contact in the relay and connector which are used for these devices.

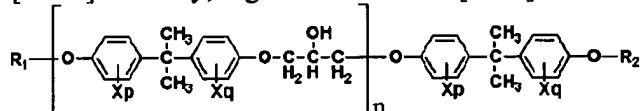
[0009] furthermore -- even if it carries out the recycle activity of the resin by enacting the Home Appliances Recycling Law in 1998, aging 2001, and carrying out the recovery and the re-commercialization by the entrepreneur -- generating of corrosive gas -- few -- in addition -- and the resin which does not almost have lowering of fire retardancy and a mechanical characteristic came to be required. It became therefore, less enough [having just used the above-mentioned flame retarder which this invention persons found out] for

to solve these problems.

[0010]

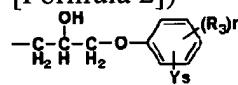
[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain the above-mentioned object, as a result of repeating examination wholeheartedly, the acid number and weight per epoxy equivalent of a halogen content epoxy denaturation object are limited severely, and the particle size is made small, Also as opposed to the heat stagnation at the time of shaping etc. furthermore, the thing for which the flow nature when applying a 325g load at 235 degrees C makes the blended resin constituent 1.0g / 10 minutes or more using the equipment of the flow test approach of thermoplastics -- High fire retardancy could be given, and the polyester system resin constituent and recycle resin constituent which were obtained found out that generating of corrosive gas decreased extremely, and resulted in this invention without the physical-properties lowering which is the descriptions as engineering plastics, such as shock resistance and thermal resistance, arising, also when a recycle activity is carried out. In addition, in this invention, the resin which repeated, carried out the reuse of the cast and blended it is called recycle resin.

[0011] Namely, a general formula [** 1]



(However, inside R1 and R2 of a formula a glycidyl group, a hydrogen radical, or

[Formula 2])



It is the radical come out of and shown, and, for R3, the range of a halogen atom, and r and s of a low-grade alkyl group and Y is 0-5. r+s Five or less integer, moreover, X -- a halogen atom, and p and q -- the range of 0-4 -- and the integer and n from which q is set to no p and0 show 11 or more integers with average degree of polymerization. It is expressed. The phenolic acid number of this thing Those below with 1.0 (KOHmg/g), The polyester system resin 100 weight section is received in the halogen content epoxy denaturation object whose weight per epoxy equivalent is more than 4000 (g/eq) and 99% of the weight or more of whose particle size is 3mm or less. 3 - 50 weight section, Those with a resin constituent which come to blend the fire-resistant assistant 0.1 - 20 weight sections, and the consolidation bulking agent 0 - the 150 weight sections, The flow nature when applying a 325g load at 235 degrees C using the equipment of the flow test approach of the thermoplastics of JISK7210 is 1.0g / fire-resistant polyester system resin constituent for 10 minutes or more. Furthermore, they are the fire-resistant recycle resin constituent which blended the resin with which the fire-resistant polyester system resin constituent was once fabricated with the injection molding machine etc., and the heat history was added to this fire-resistant polyester system resin constituent 100 weight section below in the 120 weight sections, the fire-resistant recycle resin constituent which blended the resin with which the recycle resin constituent was once fabricated with the injection-molding machine etc. to the fire-resistant polyester system resin constituent 100 weight section, and the heat history was added below in the 120 weight sections.

[0012]

[Elements of the Invention] The polyester system resin as used in the field of this invention is aromatic series dicarboxylic acid and polyester of the amount of linear macromolecules obtained according to the polycondensation of diol. As aromatic series dicarboxylic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, diphenyl dicarboxylic acid, naphthalene dicarboxylic acid, etc. and its ester are mentioned, and especially a terephthalic acid is desirable.

[0013] Moreover, as diol, especially although ethylene glycol, a trimethylene glycol, tetramethylene glycol, pentamethylene glycol, hexamethylene glycol, a polyethylene glycol, a polytetramethylene glycol, neopentyl glycol, etc. are mentioned, ethylene glycol, tetramethylene glycol, etc. are desirable.

[0014] Although a halogenation phenol can be heated and obtained by catalyst existenc-ization as the manufacture approach of the halogen content epoxy denaturation object of this invention depending on halogenation bisphenol A, halogenation bisphenol A diglycidyl ether, and the case, it is not limited only to this.

[0015] As the ideal manufacture approach of obtaining the halogen content epoxy denaturation object especially used for this invention, it is the manufacture approach which this invention persons indicated by JP,1-185323,A and JP,1-240520,A, and by this approach, it can manufacture, although it is very few, and the thermal stability at the time of the fabricating operation as used in the field of this invention which is below one (mgKOH/g) and whose phenolic acid number is the ullage of a catalyst can obtain a very good halogen content epoxy denaturation object.

[0016] Namely, halogenation bisphenol A and halogenation bisphenol A diglycidyl ether, In addition depending on the case, a halogenation phenol also performs a pyrogenetic reaction under catalyst existence and in a solvent. the approach of obtaining a halogen content epoxy denaturation object by making it drying after supplying in the solvent of a large quantity in which a product hardly dissolves reaction mixture after reaction termination and depositing a product -- or Halogenation bisphenol A and halogenation bisphenol A diglycidyl ether, After a halogenation phenol also performs a pyrogenetic reaction in the formation of catalyst existence, and a solvent depending on the case, processes reaction mixture with ion exchange resin after reaction termination in addition and removes a catalyst, it is the approach of obtaining a halogen content epoxy denaturation object, by carrying out clearance desiccation of the solvent.

[0017] The quantum of the phenolic acid number as used in the field of this invention melted 1g of flame retarders to dioxane 10ml, titrated this by 1 / 10NKOH methanol solution by having used the phenolphthalein as the indicator, and computed by the following formula.

[0018]

[Equation 1]

$$\text{フェノール性酸価 (mgKOH/g)} = \frac{A \times f}{w} \times \frac{56.1}{10}$$

A : 滴定量
f : 力価
w : 試料 (g)

[0019] If it is important that it is below 1.0 (KOHmg/g), and the thermal stability in an elevated temperature worsens and is exposed to an elevated temperature 250 degrees C or more at the time of molding, when the phenolic acid number is more than 1.0

(KOHmg/g), since the activity of this residual phenolic group will become high, the phenolic acid number of a halogen content epoxy denaturation object also becomes the big cause of generating of the corrosive gas by the pyrolysis by the adverse effect of this thing and a residual catalyst. Furthermore, it is better to make the phenolic acid number of a halogen content epoxy denaturation object below into 0.5 (KOHmg/g) preferably. [0020] The quantum of the weight per epoxy equivalent as used in the field of this invention was measured according to the approach of JISK7236.

[0021] It is important for the weight per epoxy equivalent of a halogen content epoxy denaturation object that it is more than 4000 (g/eq), when weight per epoxy equivalent is below 4000 (g/eq), the epoxy group which exists in a halogen content epoxy denaturation object reacts with polyester resin at the time of the kneading lump by polyester resin, and molding, and flow nature gets extremely bad. When the recycle activity of such a resin constituent is carried out, flow nature changes a lot and it becomes impossible furthermore, to obtain a cast by the stable process condition. Furthermore, it is better to carry out weight per epoxy equivalent of a halogen content epoxy denaturation object preferably more than 10000 (g/eq).

[0022] About the particle size of a halogen content epoxy denaturation object, it is important that 99% of the weight or more of particle size is 3mm or less, when the particle size is 3mm or more, the dispersibility to polyester system resin worsens and dispersion arises in a mechanical characteristic etc. with a cast. It is better to set all particle size to 2mm or less preferably especially..

[0023] The flow nature as used in the field of this invention was measured according to the approach of JISK7210. That is, the flow nature of the resin constituent when applying a 325g load at 235 degrees C was measured using the equipment of the flow test approach of the thermoplastics shown in JIS.

[0024] It is important for the flow nature of a fire-resistant polyester system resin constituent that it is more than 1.0 (g / 10 minutes), and when flow nature is below 1.0 (g / 10 minutes), the flow nature at the time of considering as the fire-resistant recycle resin constituent which carries out a recycle activity and which is said by this invention will differ from the flow nature of the fire-resistant polyester system resin constituent of a basis greatly, and it becomes impossible to obtain a cast by the stable process condition. It is better to carry out flow nature of a fire-resistant polyester system resin constituent preferably more than 2.0 (g / 10 minutes).

[0025] As a fire-resistant assistant, although antimony oxide, molybdenum oxide, the tin oxide, etc. are mentioned, an antimony trioxide, antimony tetroxide, antimony pentoxide, sodium antimonate, etc. are preferably mentioned with an antimony oxide compound.

[0026] Moreover, although a well-known thing can use as it is as a consolidation bulking agent, as a typical thing, a glass fiber, a carbon fiber, a metal fiber, ceramic fiber, titanic-acid potash fiber, a calcium carbonate, a calcium silicate, a magnesium silicate, a calcium sulfate, a barium sulfate, a ferrous-oxide graphite, carbon black, a mica, asbestos, a ceramic, a metal flake, a glass bead, glass powder, etc. are mentioned.

[0027] In the constituent of this invention, other thermoplastics can be used together in the range which does not check the object. For example, it is possible to blend at a rate of arbitration [for the purpose of a polyamide, a polycarbonate, polyurethane, polystyrene, AS and ABS, polyacetal, polyphenylene oxide, polyphenylene sulfide, polybutadiene, polyolefine, etc.].

[0028] In the resin constituent concerning this invention, in the range which does not spoil thermal resistance, weatherability, and shock resistance remarkably, other well-known flame retarders (a nitrogen system compound, phosphorus compounds, halogen system compound, etc.) may be blended, and other additives of various kinds of, for example, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, a coloring agent, a bulking agent, lubricant, a stabilizer, etc. may be added further.

[0029] Although a synthetic example and an example are given to below and this invention is concretely explained to it, this invention is not restrained by the synthetic example and example which are shown below unless the summary is surpassed.

[0030]

[The synthetic example 1] For the 4 opening flask, 790g (SR-TBA400, weight per epoxy equivalent 395 (product made from the Sakamoto pharmaceutical industry)) (one mol) of bromination bisphenol A mold epoxy resins, 473g (it omits Following TBA) (0.873 mols) of tetrabromobisphenol A, and dioxane 600g were reacted at reflux temperature (about 100 degrees C) under the nitrogen air current for 24 hours, after adding tributylamine 5g. Dioxane 2000g, 60ml (Amberlyst 15 (ORGANO make)) of cation exchange resins, and 90ml (diamond ion WA-20 (product made from the Mitsubishi Kasei industry)) of anion exchange resin were added after reaction termination, and it stirred at 50-60 degrees C for 1 hour. After filtering this solution and removing ion exchange resin, the heating vacuum dryer removed the solvent in filtrate, and the light yellow grain-like product was obtained after [cooling] grinding. This product was the acid number 0.2 (mgKOH/g), weight per epoxy equivalent 5050, 190 degrees C of softening temperatures, average degree of polymerization n= 15, and 52.1 % of the weight of bromine contents.

[0031]

[The synthetic example 2] For the 4 opening flask, 790g (SR-TBA400, weight per epoxy equivalent 395 (product made from the Sakamoto pharmaceutical industry)) (one mol) of bromination bisphenol A mold epoxy resins, 446g (it omits Following TBA) (0.904 mols) of tetrabromobisphenol A, tribromophenol (it omits Following TBP) 55.3g (0.167 mols), and dioxane 600g were reacted at reflux temperature (about 100 degrees C) under the nitrogen air current for 24 hours, after adding tributylamine 5g. The light yellow grain-like product was obtained like the synthetic example 1 after reaction termination. This product was the acid number 0.3 (mgKOH/g), weight per epoxy equivalent 40,300, 203 degrees C of softening temperatures, average degree of polymerization n= 22, and 53.3 % of the weight of bromine contents.

[0032]

[The synthetic example 3] For the 4 opening flask, 790g (SR-TBA400, weight per epoxy equivalent 395 (product made from the Sakamoto pharmaceutical industry)) (one mol) of bromination bisphenol A mold epoxy resins, TBA526g (0.967 mols), and dioxane 600g were reacted at reflux temperature (about 100 degrees C) under the nitrogen air current for 24 hours, after adding tetramethyl ammoniumchloride 5g. The light yellow grain-like product was obtained like the synthetic example 1 after reaction termination. This product was the acid number 0.4 (mgKOH/g), weight per epoxy equivalent 19,100, 245 degrees C of softening temperatures, average degree of polymerization n= 54, and 52.5 % of the weight of bromine contents.

[0033]

[The synthetic example 4] For the 4 opening flask, 790g (SR-TBA400, weight per epoxy

equivalent 395 (product made from the Sakamoto pharmaceutical industry)) (one mol) of bromination bisphenol A mold epoxy resins, TBA394g (0.725 mols), and dioxane 600g were reacted at reflux temperature (about 100 degrees C) under the nitrogen air current for 24 hours, after adding tetramethyl ammoniumchloride 5g. The product of light yellow powder was obtained like the synthetic example 1 after reaction termination. This product was the acid number 0.2 (mgKOH/g), weight per epoxy equivalent 2,100, 165 degrees C of softening temperatures, average degree of polymerization n= 6, and 52.1 % of the weight of bromine contents.

[0034] Moreover, about the product obtained in the synthetic example 1, the screen (2.8mm and 1mm) was used and it classified into three according to the particle size. About the product which made the flame retarder (A2) and the thing 1mm or less the flame retarder (A3) for the flame retarder (A1) and the 1-2.8mm thing, and obtained the thing 2.8mm or more in the synthetic examples 2, 3, and 4, the 2mm screen was used and the particle size was set to 2mm or less. This is called below a flame retarder (B), (C), and (D).

[0035] The flame retarder compounded in order to use it for an example and the example of a comparison this time was collectively shown in the 1st table.

[0036]

[A table 1]

第 1 表

難燃剤		A 1	A 2	A 3	B	C	D
ハ ロ ゲ ン 化 工 業 不 可 燃 物	合成例	1	2	2	2	2	2
	平均重合度 n	1.5	1.5	1.5	2.2	5.4	6
	酸価 (KOHmg/g)	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2
	エボキシ当量 (g/eq)	5050	5050	5050	40300	19100	2100
	粒 径 (mm) 以上	2.8 以上	1~2.8	1 以下	2 以下	2 以下	2 以下

[0037]

[Examples 1-4, the examples 1-3 of a comparison] Flame-retarder A-D obtained in the synthetic example, the antimony trioxide, the glass fiber, etc. were blended with PBT resin (Valox 310 (product made from Japanese JII plastics)) at a rate of the 2nd table, it pelletized with the extruder, and the pellet (A) of a fire-resistant polyester system resin constituent was obtained.

[0038] The various test pieces of UL-94 combustion test, an Izod impact test, a tension test, a bending test, and heat-deflection-temperature measurement were cast for this by the injection molding machine, respectively, and each trial was performed. The result was usually shown in the 2nd table as a case of a cast.

[0039] Next, to the (Pellet A) 100 weight section of a fire-resistant polyester system resin constituent, the cast was usually ground, 100 weight sections combination was carried out, the various test pieces of UL-94 combustion test, an Izod impact test, a tension test, a bending test, and heat-deflection-temperature measurement were cast by the injection molding machine, respectively, and each trial was performed. The result was shown in

the 3rd table as a case of the 1st recycle. However, except dispersion and a combustion test, it carried out like the following type and asked for retention.

[0040]

[Equation 2]

$$\text{保持率} = \frac{\text{リサイクル1回品の値}}{\text{通常成型品の値}} \times 100 (\%)$$

[0041] Furthermore, to the (Pellet A) 100 weight section of a fire-resistant polyester system resin constituent, the one recycle article was ground, 100 weight sections combination was carried out, various test pieces were cast by the injection molding machine, and each trial was performed. The result was usually shown in the 4th table as retention to a cast like the above as a case of the 2nd recycle.

[0042] Similarly, to the (Pellet A) 100 weight section of a fire-resistant polyester system resin constituent, the two recycle article was ground, 100 weight sections combination was carried out, and various test pieces were cast by the injection molding machine. That result of having repeated this actuation and having performed it 7 times was usually shown in the 5th table as retention to a cast like the above as a case of the 7th recycle.

[0043] Moreover, the exhaust pipe outlet was set so that it might be exhausted by the lean solution of 2O2 mM-Na2S3 water solution, so that helium might go introductory tubing and an exhaust pipe into the container which put in and sealed mixed pellet 5g blended when making the pellet and recycle cast of a fire-resistant polyester system resin constituent at the rate of 50 ml/min from installation and introductory tubing. 280 degrees C of this container were heated in the thermostat for 1 hour, and the lean solution was supplemented with Br system gas which occurred. Then, the lean solution was condensed so that it could detect up to 0.1 ppm by the pair sample, and the quantum of the Br ion was carried out with the ion chromatography analysis method. The value acquired at this time was expressed as an amount to the amount of samples, and was displayed per ppm.

[0044]

[A table 2]

第2表

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
難燃剤		B	C	A3	A2	A1	D	Br-PC*
配合	PBT樹脂	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	59.6
難燃剤		8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.0
三酸化アンチモン		2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
ガラス繊維		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
ドリップ防止剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
衝撃強さ	アイソット (kg cm/cm ²)	4.5	4.7	5.0	5.0	4.7	4.7	4.3
引張試験	引張強度(kg/cm ²)	890	920	930	930	920	980	960
	引張伸び率(%)	3.4	3.2	3.6	3.6	3.4	3.4	3.4
	ばらつき(kg/cm ²)	29	32	22	32	52	22	13
曲げ試験	曲げ強度(kg/cm ²)	1530	1570	1540	1530	1540	1600	1520
	曲げ 弾性率 (kg/cm ²)	48200	49900	48100	48300	49000	49000	47600
	ばらつき(kg/cm ²)	32	42	33	42	82	60	17
熱変形温度(°C)		196	196	194	194	194	196	189
M.I. (235°C-1Kg)		3.2	3.1	2.8	2.9	2.8	0.9	2.1
燃焼性		V-O						
Brガス発生量(ppm)		0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5

※ Br-PC : 味素化ポリカーボネート

[0045]
[A table 3]

第3表

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
難燃剤		B	C	A3	A2	A1	D	Br-PC ^k
配 合	ペレット(A)	100	100	100	100	100	100	100
引 張 試 験	通常成型品	100	100	100	100	100	100	100
衝撃強さ	保持率 (%)	98.2	97.3	97.2	98.1	95.2	97.3	94.2
引張強度	保持率 (%)	99.0	98.1	97.2	97.5	97.3	96.5	96.2
引張伸び率	保持率 (%)	98.3	99.9	99.8	99.5	98.9	95.4	97.1
ばらつき(kg/cm ²)		27	28	19	28	48	29	15
曲げ試験	強度強度 (%)	98.9	99.1	99.2	99.3	98.4	97.3	96.5
曲げ弹性率	保持率 (%)	98.9	99.8	100.0	99.5	99.8	99.3	98.5
ばらつき(kg/cm ²)		25	28	27	35	69	29	13
熱変形温度	保持率 (%)	99.6	99.7	99.8	99.8	99.5	99.4	100.0
M. I.	保持率 (235°C-325g) (%)	100.3	107.4	108.3	107.5	108.3	183.6	108.3
燃焼性	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-2
Brガス発生量(ppm)	0.6	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	2.8	

※ Br-PC : 奥素化ポリカーボネート

[0046]
[A table 4]

第4表

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
難燃剤	B	C	A3	A2	A1	D	Br-PC*	
配 合	ペレット(A)	100	100	100	100	100	100	100
	リサイクル1回品	100	100	100	100	100	100	100
衝撃強さ	保持率 (%)	97.5	95.7	95.1	96.3	93.3	95.7	89.9
引 張 試 験	引張強度 (%)	98.2	96.3	95.7	95.4	95.2	94.2	94.6
	引張伸び率 (%)	97.9	99.8	100.0	98.1	98.5	90.5	96.2
	ばらつき(kg/cm ²)	25	24	20	23	53	32	14
曲 げ 試 験	強度強度 (%)	98.2	97.9	97.5	97.9	96.5	95.9	95.3
	保持率 曲げ弾性率 (%)	97.3	100.0	99.5	99.8	99.5	99.4	97.1
	ばらつき(kg/cm ²)	2.4	2.7	2.4	3.3	6.2	3.5	1.6
熱変形温度	保持率 (%)	99.1	99.8	99.7	99.5	99.1	99.5	100.3
M. I.	保持率 (235°C-325g) (%)	100.5	115.6	114.1	115.3	118.8	230.7	115.1
燃焼性	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-2
Brガス発生量(ppm)	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	3.4

※ Br-PC : 奥素化ポリカーボネート

[0047]
[A table 5]

第5表

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	
難燃剤		B	C	A3	A2	A1	D	Br-PC ^k	
配 合	ペレット(A)	100	100	100	100	100	100	100	
	リサイクル6回品	100	100	100	100	100	100	100	
衝撃強さ		保持率 (%)	95.2	90.9	91.0	92.2	91.5	93.6	86.0
引 張 試 験	引張強度	保持率 (%)	97.4	94.7	93.2	93.0	93.5	92.2	93.5
	引張伸び率	保持率 (%)	96.7	100.0	96.9	96.6	97.4	88.2	94.4
	ばらつき(kg/cm ²)		27	21	32	39	62	54	10
曲 げ 試 験	強屈強度	保持率 (%)	97.7	96.0	96.2	96.1	95.5	93.9	95.0
	曲げ弾性率	保持率 (%)	95.9	101.0	99.0	100.0	99.5	98.4	96.3
	ばらつき(kg/cm ²)		23	25	29	38	62	26	17
熱変形温度		保持率 (%)	98.5	99.5	100.0	99.8	98.7	98.5	101.6
M.I.	保持率 (235°C-325g)	(%)	100.0	120.8	120.0	119.2	124.5	288.9	119.0
燃焼性		V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-2	
Brガス発生量(ppm)		0.7	0.4	0.3	0.4	0.5	0.3	7.5	

* Br-PC : 味素化ポリカーボネート

[0048]

[Various test methods] a tension test -- JISK7110 (a V notch, 1/8") and heat-deflection-temperature measurement applied to JISK7207 (18.6kg/cm²) correspondingly, the melt index (it abbreviates to M.I. below) applied to UL-94 (1/16") correspondingly, and JISK7113 and a bending test performed JISK7203 and an Izod impact test for JISK7210 and an inflammable trial. Moreover, about dispersion in a tension test and a bending test, it measured using five test pieces and the difference of the maximum of the reinforcement and the minimum value was made into dispersion.

[0049]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the thing for which the acid number and weight per epoxy equivalent of a halogen content epoxy denaturation object of a general formula by this invention are limited severely, and the particle size is made small. Furthermore, the equipment of the flow test approach of thermoplastics is used for the resin constituent blended with polyester system resin with the fire-resistant assistant and the consolidation bulking agent. Also as opposed to the heat stagnation at the time of shaping etc. the flow nature when applying a 325g load at 235 degrees C considers as 1.0g / 10 minutes or more -- Without the physical-properties lowering which is the

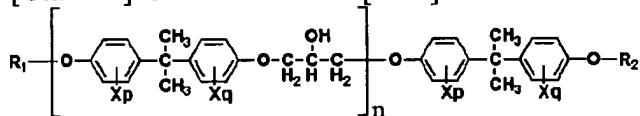
descriptions as engineering plastics, such as shock resistance and thermal resistance, arising, also when a recycle activity is carried out High fire retardancy can be given, and the polyester system resin constituent and recycle resin constituent which were obtained offer mold goods without the corrosion for a metal contact surface of the relay which uses a feeble current, or a connector, when generating of corrosive gas decreases extremely.

[Translation done.]

CLAIMS

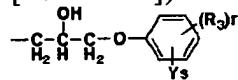
[Claim(s)]

[Claim 1] General formula [** 1]



(However, inside R1 and R2 of a formula a glycidyl group, a hydrogen radical, or

[Formula 2])



It is the radical come out of and shown, and, for R3, the range of a halogen atom, and r and s of a low-grade alkyl group and Y is 0-5. r+s Five or less integer, moreover, X -- a halogen atom, and p and q -- the range of 0-4 -- and the integer and n from which q is set to no p and 0 are average degree of polymerization, and show 11 or more integers. It is expressed and the phenolic acid number of this thing is below 1.0 (KOHmg/g). The polyester system resin 100 weight section is received in the halogen content epoxy denaturation object whose weight per epoxy equivalent is more than 4000 (g/eq) and 99% of the weight or more of whose particle size is 3mm or less. 3 - 50 weight section, The fire-resistant polyester system resin constituent which comes to blend the fire-resistant assistant 0.1 - 20 weight sections, and the consolidation bulking agent 0 - the 150 weight sections.

[Claim 2] The fire-resistant polyester system resin constituent according to claim 1 whose flow nature when applying a 325g load at 235 degrees C using the equipment of the flow test approach of the thermoplastics of JISK7210 is 1.0g / 10 minutes or more.

[Claim 3] The fire-resistant recycle resin constituent which carried out the reuse of the resin with which this fire-resistant polyester system resin constituent was once fabricated with the injection molding machine etc., and the heat history was added to the fire-resistant polyester system resin constituent 100 weight section according to claim 1 or. 2, and blended it below in the 120 weight sections.

[Claim 4] The fire-resistant recycle resin constituent which carried out the reuse of the resin with which the recycle resin constituent according to claim 3 was once fabricated with the injection molding machine etc., and the heat history was added to the fire-

resistant polyester system resin constituent 100 weight section according to claim 1 or 2, and blended it below in the 120 weight sections.

[Claim 5] The fire-resistant recycle resin constituent repeats actuation of carrying out the reuse of the resin with which the recycle resin constituent according to claim 4 was once fabricated with the injection molding machine etc., and the heat history was added, and blending it below in the 120 weight sections to the fire-resistant polyester system resin constituent 100 weight section according to claim 1 or 2, and is possible.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-310990

(P2001-310990A)

(43)公開日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 67/00
// (C 08 L 67/00
63: 02)

識別記号

F I
C 08 L 67/00
(C 08 L 67/00
63: 02)

テマコード(参考)
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-131495(P2000-131495)

(22)出願日 平成12年4月26日 (2000.4.26)

(71)出願人 390028897
阪本薬品工業株式会社
大阪府大阪市中央区淡路町1丁目2番6号

(72)発明者 南宅 淳二
大阪府泉大津市臨海町1丁目20番 阪本薬品工業株式会社研究所内

(72)発明者 加藤 優一郎
大阪府泉大津市臨海町1丁目20番 阪本薬品工業株式会社研究所内

(74)代理人 397043961
松下 和男

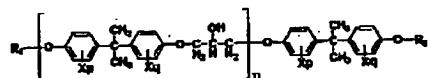
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リサイクル性に優れた難燃性ポリエステル系樹脂組成物

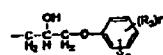
(57)【要約】 (修正有)

【課題】難燃性、機械特性に優れ、成形時における滞留熱安定性が良好で、リサイクル使用しても難燃性や機械強度の低下がほとんど無く、しかも、ハロゲン系発生ガスが少ない、難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】一般式



(ただし、式中R₁及びR₂はグリシジル基、水素基又は



で示される基であり、R₃は低級アルキル基、Yはハロゲン原子、rおよびsは0～5の範囲で且つr+sは5以下の整数、また、Xはハロゲン原子、pおよびqは0～4の範囲で且つ全部のpとqが0になることのない整数、nは平均重合度であり、1以上上の整数を示す。)で表され、かつ99重量%以上の粒径が3mm以下であ

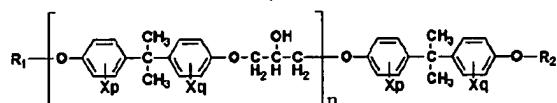
るハロゲン含有エポキシ変性物をポリエステル系樹脂100重量部に対し3～50重量部、難燃助剤0.1～20重量部、強化充填剤0～150重量部を配合してなる難燃性ポリエステル系樹脂組成物。

1

2

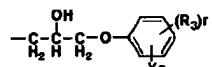
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



(ただし、式中R₁及びR₂はグリシジル基、水素基又は

【化2】



で示される基であり、R₃は低級アルキル基、Yはハロゲン原子、rおよびsは0～5の範囲で且つr+sは5以下の整数、また、Xはハロゲン原子、pおよびqは0～4の範囲で且つ全部のpとqが0になることのない整数、nは平均重合度であり、1以上以上の整数を示す。)で表され、このもののフェノール性酸価が1.0 (KOHmg/g)以下であり、エポキシ当量が4000 (g/eq)以上であり、かつ99重量%以上の粒径が3mm以下であるハロゲン含有エポキシ変性物をポリエステル系樹脂100重量部に対し3～50重量部、難燃助剤0.1～20重量部、強化充填剤0～150重量部を配合してなる難燃性ポリエステル系樹脂組成物。

【請求項2】 JIS K 7210の熱可塑性プラスチックの流れ試験方法の装置を用いて、235°Cで325gの荷重をかけたときの流れ性が1.0 g/10分以上である請求項1記載の難燃性ポリエステル系樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の難燃性ポリエステル系樹脂組成物100重量部に対して、この難燃性ポリエステル系樹脂組成物を一度射出成型機などで成形し、熱履歴の加わった樹脂を120重量部以下で再使用し配合した難燃性リサイクル樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1または2記載の難燃性ポリエステル系樹脂組成物100重量部に対して、請求項3記載のリサイクル樹脂組成物を一度射出成型機などで成形し、熱履歴の加わった樹脂を120重量部以下で再使用し配合した難燃性リサイクル樹脂組成物。

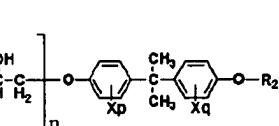
【請求項5】 請求項1または2記載の難燃性ポリエステル系樹脂組成物100重量部に対して、請求項4記載のリサイクル樹脂組成物を一度射出成型機などで成形し、熱履歴の加わった樹脂を120重量部以下で再使用し配合するという操作を繰り返してできる難燃性リサイクル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、難燃性、機械特性に優れ、成形時における滞留熱安定性が良好で、リサイクル使用、すなわち成形品を繰り返し再使用しても難燃性や機械強度の低下がほとんど無く、しかも、ハロゲン系発生ガスが少なく、金属接点部分の腐食がほとんどない精密機器、OA機器、電子部品など特にリレーやコネクタ※50

* 【化1】



※ターなどの有接点電気部品材料に適した難燃性ポリエステル樹脂組成物とそれに配合するポリエステル用難燃剤に関するものである。

【0002】

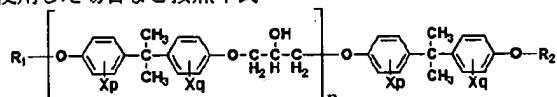
10 【従来の技術】ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタートなどに代表される熱可塑性ポリエステル系樹脂は、成形加工性、機械特性などの優れた諸特性を利用して機械機構部品、電気部品及び自動車部品などに、エンジニアリングプラスチックとして近年広く用いられている。一方これらの工業材料の中でも特に電気及び電子部品の分野では火災に対する安全性の要求が高まり、米国UL規格に代表される難燃化に関する各種規制が強化されるにともない、多くの使用上の制限を受けている。

20 【0003】一般に、ポリエステル系樹脂の難燃剤としては、デカブロモジフェニルオキシド(以下DBDPOと略す)やヘキサブロモベンゼン等のハロゲン系難燃剤を添加混合し、難燃助剤として三酸化アンチモンを併用して使用されている。しかしながら、このような従来の低分子量型難燃剤の欠点として、成形品の表面に難燃剤がブリードし、外観が悪くなったり、高温で長時間放置すると難燃剤が昇華し、難燃効果が消失したりしている。更に、熱分解による腐食性ガスの発生により、成形加工時においては金型を腐食したり、電気絶縁材料として使用した場合には、接点不良などのトラブルが起こるといった問題点があった。

30 【0004】これらの問題点を解決する為、オリゴマー或はポリマー型難燃剤を使用する方法が考えられ、臭素化エポキシ樹脂を用いる例が特公昭53-18068号公報等に示されている。しかし、末端がエポキシ基のままで、しかも低分子量である場合、成形加工時にポリエステル樹脂がシリンダー内で滞留した時には、加熱によりエポキシ基による三次元架橋反応が起りやすくなり、ゲル化しやすいため成形が困難となる場合があった。

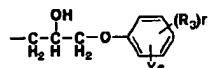
40 【0005】又、この問題点を改良する方法として、特公昭60-26431号公報に示された末端封鎖型の臭素化エポキシ樹脂を用いる例がある。しかし、トリブロモフェノール等を末端封鎖剤として多く使用している為、難燃剤合成時の残存触媒と、成形時の加熱による悪影響が重なって、熱に対して不安定なものとなる。尚かつ重合度があまり高くないため、成形品の表面に油状のブリードなどを発生して外観を悪くするのみならず腐食性ガスの発生による電気特性への悪影響など種々の不都合を有している。

【0006】又、特開昭59-149954号公報においては、高分子量ハロゲン化ビスフェノールA型フェノキシ樹脂を使用する例が挙げられている。この特許の場合には、エポキシ価とフェノール性酸価の合計の数値を10(KOHmg/g)以下に規定している。しかし、実際にはフェノール性酸価が1(KOHmg/g)以上に高い場合等、高温での熱安定性が悪くなり、成型時250℃以上の高温にさらされると、この残存フェノール基の活性が高くなるため、このものと残存触媒の悪影響により、熱分解による腐食性ガスの発生の大きな原因ともなる。このものを電気絶縁材料として使用した場合など接点不良*



(ただし、式中R₁及びR₂はグリシジル基、水素基又は

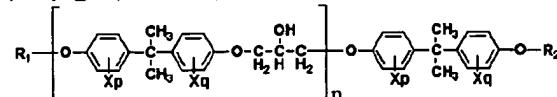
【化2】



で示される基であり、R₃は低級アルキル基、Yはハロゲン原子、rおよびsは0~5の範囲で且つr+sは5以下の整数、また、Xはハロゲン原子、pおよびqは0~4の範囲で且つ全部のpとqが0になることのない整数、nは平均重合度で15以上の整数を示す。)で表され、このもののフェノール性酸価が1.0(KOHmg/g)以下であるハロゲン含有エポキシ変性物を配合することにより、樹脂本来の特性を著しく低下させることなく、更に成型時の滞留による着色、ゲル化の恐れがなく、成形品表面への難燃剤のブリードもない、しかも、電気特性に悪影響を及ぼす腐食性ガスの発生が少ない難燃剤を見いだした。

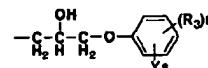
【0008】しかし、技術の進歩とともに、ワープロや電話機にみられるように電子・電気部品の携帯性が重視され、軽薄短小化の傾向がある。この小型化にともなって、使用される電流も微弱電流となってきており、これらの機器に使用されるリレーやコネクターにおいては、ほんの僅かな金属接点の汚れでも接触不良の原因となってしまう。

【0009】更に、1998年に家電リサイクル法が制※



(ただし、式中R₁及びR₂はグリシジル基、水素基又は

【化2】



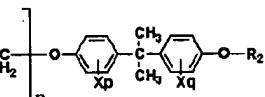
で示される基であり、R₃は低級アルキル基、Yはハロゲン原子、rおよびsは0~5の範囲で且つr+sは5以下の整数、また、Xはハロゲン原子、pおよびqは0~4の範囲で且つ全部のpとqが0になることのない整数、nは平均重合度で11以上の整数を示す。)で表され、このもののフェノール性酸価が1.0(KOHmg/g)以下あり、エポキシ当量が4000(g/eq)以上であり、99重量%以上の粒径が3mm以下であるハロゲン含有エポキシ変性物をポリエチル系樹脂100重量部に対し3~50重量部、難燃助剤0.1~20重量部、強化充填剤0~150重量部を配合してなる樹脂組成物あり、

*などによるトラブル発生の可能性があった。

【0007】本発明者らは、この欠点に関し、特開平3-203954号公報にて臭素化エポキシ型難燃剤の優れた特徴を持ち、更に成型時の滞留による、着色、ゲル化の懼れがなく、成型品表面への難燃剤のブリードもない、しかも、電気特性に悪影響を及ぼす腐食性ガスの発生が少ない難燃剤を開発するため、鋭意検討を重ねた結果、

一般式

【化1】



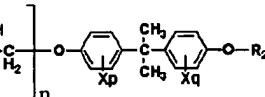
※定され、2001年より事業者による回収・再商品化が実施される事により、樹脂をリサイクル使用しても腐食性ガスの発生が少なく、尚かつ難燃性、機械特性の低下がほとんどない樹脂が要求されるようになった。そのため、本発明者らが見いだした前述の難燃剤を使用しただけでは、これらの問題を解決するには十分なものではなくなってしまった。

【0010】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ハロゲン含有エポキシ変性物の酸価及びエポキシ当量を厳しく限定し、その粒径を小さくすること、更に、配合した樹脂組成物を熱可塑性プラスチックの流れ試験方法の装置を用いて、235℃で325gの荷重をかけたときの流れ性が1.0g/10分以上とすることによって、成型時などの熱滞留に対しても、リサイクル使用した時も、エンブラーとしての特徴である耐衝撃性、耐熱性などの物性低下が生じないで、高い難燃性が付与でき、得られたポリエチル系樹脂組成物及びリサイクル樹脂組成物は腐食性ガスの発生が極めて少なくなることを見いだし、本発明に至った。尚、本発明では、成型品を繰り返し再使用し、配合した樹脂をリサイクル樹脂という。

【0011】すなわち、一般式

【化1】



★~4の範囲で且つ全部のpとqが0になることのない整数、nは平均重合度で11以上の整数を示す。)で表され、このもののフェノール性酸価が1.0(KOHmg/g)以下あり、エポキシ当量が4000(g/eq)以上であり、99重量%以上の粒径が3mm以下であるハロゲン含有エポキシ変性物をポリエチル系樹脂100重量部に対し3~50重量部、難燃助剤0.1~20重量部、強化充填剤0~150重量部を配合してなる樹脂組成物あり、

JIS K 7210の熱可塑性プラスチックの流れ試験方法の装置を用いて、235°Cで325gの荷重をかけたときの流れ性が1.0g/10分以上の難燃性ポリエステル系樹脂組成物である。更に、この難燃性ポリエステル系樹脂組成物100重量部に対して、難燃性ポリエステル系樹脂組成物を一度射出成型機などで成形し、熱履歴の加わった樹脂を120重量部以下で配合した難燃性リサイクル樹脂組成物や、難燃性ポリエステル系樹脂組成物100重量部に対して、リサイクル樹脂組成物を一度射出成型機などで成形し、熱履歴の加わった樹脂を120重量部以下で配合した難燃性リサイクル樹脂組成物などである。

【0012】

【発明の細部構成と作用】本発明でいうポリエステル系樹脂とは、芳香族ジカルボン酸とジオールの重縮合により得られる線状高分子量のポリエステルのことである。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等とそのエステル類が挙げられ、特にテレフタル酸が好ましい。

【0013】又、ジオールとしては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等が挙げられるが特にエチレングリコール、テトラメチレングリコール等が好ましい。

【0014】本発明のハロゲン含有エポキシ変性物の製造方法としては、ハロゲン化ビスフェノールAとハロゲン化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、場合によ**30

$$\text{フェノール性酸価(mgKOH/g)} = \frac{A \times f}{w} \times \frac{56.1}{10} \quad A : \text{滴定量}$$

$$f : \text{力価}$$

w : 試料(g)

【0019】ハロゲン含有エポキシ変性物のフェノール性酸価は、1.0(KOHmg/g)以下であることが重要であり、フェノール性酸価が1.0(KOHmg/g)以上の場合等、高温での熱安定性が悪くなり、成型時250°C以上の高温にさらされると、この残存フェノール基の活性が高くなるため、このものと残存触媒の悪影響により、熱分解による腐食性ガスの発生の大きな原因となる。更に好ましくは、ハロゲン含有エポキシ変性物のフェノール性酸価を0.5(KOHmg/g)以下にする方がよい。

【0020】本発明でいうエポキシ当量の定量は、JISK 7236の方法に準じて測定した。

【0021】ハロゲン含有エポキシ変性物のエポキシ当量は、4000(g/eq)以上であることが重要であり、エポキシ当量が4000(g/eq)以下の場合、ハロゲン含有エポキシ変性物に存在するエポキシ基がポリエステル樹脂への練り込み時や成型時にポリエステル樹脂と反※50

*ってはハロゲン化フェノールを触媒存在化で加熱して得ることができるがこれのみに限定されるものではない。

【0015】特に、本発明に使用するハロゲン含有エポキシ変性物を得る理想的な製造方法としては、本発明者らが特開平1-185323号公報及び特開平1-240520号公報で開示した製造方法であり、この方法では、フェノール性酸価が1(mgKOH/g)以下で、触媒の残存量の極めて少ないものの製造が可能であり、本発明でいう成形加工時の熱安定性が極めて良いハロゲン含有エポキシ変性物を得ることができる。

【0016】すなわち、ハロゲン化ビスフェノールAとハロゲン化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、場合によってはハロゲン化フェノールも加え、触媒存在下、溶媒中で加熱反応を行ない、反応終了後、反応液を生成物がほとんど溶解しない大量の溶媒中に投入し生成物を析出させた後、乾燥させることによりハロゲン含有エポキシ変性物を得る方法、もしくは、ハロゲン化ビスフェノールAとハロゲン化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、場合によってはハロゲン化フェノールも加え、触媒存在化、溶媒中で加熱反応を行ない、反応終了後、反応液をイオン交換樹脂で処理し、触媒を除いた後、溶媒を除去乾燥することによりハロゲン含有エポキシ変性物を得る方法である。

【0017】本発明でいうフェノール性酸価の定量は、難燃剤1gをジオキサン10mlに溶かし、これをフェノールフタインを指示薬として、1/10N KOHメタノール溶液で滴定し、下記の式によって算出した。

【0018】

【数1】

※応し流れ性が極端に悪くなる。更に、この様な樹脂組成物をリサイクル使用した場合、流れ性が大きく変化し、安定した成形条件で成型品を得ることが出来なくなる。更に好ましくは、ハロゲン含有エポキシ変性物のエポキシ当量を10000(g/eq)以上にする方がよい。

【0022】ハロゲン含有エポキシ変性物の粒径については、99重量%以上の粒径が3mm以下であることが重要であり、その粒径が3mm以上の場合には、ポリエステル系樹脂への分散性が悪くなり、成型品によって機械特性などにばらつきが生じる。特に好ましくは、全ての粒径を2mm以下にする方がよい。

【0023】本発明でいう流れ性は、JISK 7210の方法に準じて測定した。すなわち、JISに示された熱可塑性プラスチックの流れ試験方法の装置を用いて、235°Cで325gの荷重をかけたときの樹脂組成物の流れ性を測定した。

【0024】難燃性ポリエスチル系樹脂組成物の流れ性は、1.0(g/10分)以上であることが重要であり、流れ性が1.0(g/10分)以下の場合、リサイクル使用し本発明で言う難燃リサイクル樹脂組成物とした場合の流れ性がもとの難燃性ポリエスチル系樹脂組成物の流れ性と大きく異なることとなり、安定した成形条件で成型品を得ることが出来なくなる。好ましくは、難燃性ポリエスチル系樹脂組成物の流れ性を2.0(g/10分)以上にする方がよい。

【0025】難燃助剤としては、酸化アンチモン、酸化モリブデン、酸化スズなどが挙げられるが、好ましくは酸化アンチモン化合物で三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダなどが挙げられる。

【0026】また、強化充填剤としては、公知のものがそのまま利用できるが、代表的なものとしては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維、チタン酸カリ繊維、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化鉄黒鉛、カーボンブラック、雲母、アスペスト、セラミック、金属フレーク、ガラスピーブ、ガラスパウダーなどが挙げられる。

【0027】本発明の組成物には、その目的を阻害しない範囲で他の熱可塑性樹脂を併用することができる。例えば、ポリアミド、ポリカーボネット、ポリウレタン、ポリスチレン、A S、A B S、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンサルファイド、ポリブタジエン、ポリオレフィンなどを目的に応じて任意の割合で配合することが可能である。

【0028】本発明に係る樹脂組成物には、耐熱性、耐候性、耐衝撃性を著しく損わない範囲で、他の公知の難燃剤(窒素系化合物、リン化合物、ハロゲン系化合物など)を配合しても良く、更に、他の各種の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、可塑剤、着色剤、充填剤、滑剤、安定剤などを添加してもよい。

【0029】以下に合成例及び実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、その要旨をこえないかぎり、以下に示す合成例及び実施例に制約されるものではない。

【0030】

【合成例1】臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(SR-TBA400、エポキシ当量395(阪本薬品工業製))790g(1モル)とテトラブロモビスフェノールA(以下TBAと略す)473g(0.873モル)とジオキサン600gを四つ口フラスコにとり、トリプチルアミン5gを添加したのち、窒素気流下、還流温度(約100℃)にて24時間反応した。反応終了後、ジオキサン2000g、陽イオン交換樹脂(アンバーリスト15(オルガノ製))60ml、陰イオン交換樹脂(ダイヤイオンWA-20(三菱化成工業製))90

10

20

30

40

50

mlを加え、50~60℃で1時間攪拌した。この溶液を沪過しイオン交換樹脂を除去した後、沪液中の溶媒を加热真空乾燥装置で除去し、冷却後粉碎後、淡黄色粒状の生成物を得た。この生成物は、酸価0.2(mgKOH/g)、エポキシ当量5050、軟化点190℃、平均重合度n=15、臭素含有量52.1重量%であった。

【0031】

【合成例2】臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(SR-TBA400、エポキシ当量395(阪本薬品工業製))790g(1モル)とテトラブロモビスフェノールA(以下TBAと略す)446g(0.904モル)とトリブロモフェノール(以下TBPと略す)55.3g(0.167モル)とジオキサン600gを四つ口フラスコにとり、トリブチルアミン5gを添加したのち、窒素気流下、還流温度(約100℃)にて24時間反応した。反応終了後、合成例1と同様にし、淡黄色粒状の生成物を得た。この生成物は、酸価0.3(mgKOH/g)、エポキシ当量40,300、軟化点203℃、平均重合度n=22、臭素含有量53.3重量%であった。

【0032】

【合成例3】臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(SR-TBA400、エポキシ当量395(阪本薬品工業製))790g(1モル)とTBA526g(0.967モル)とジオキサン600gを四つ口フラスコにとり、テトラメチルアンモニウムクロライド5gを添加したのち、窒素気流下、還流温度(約100℃)にて、24時間反応した。反応終了後、合成例1と同様にし、淡黄色粒状の生成物を得た。この生成物は、酸価0.4(mgKOH/g)、エポキシ当量19,100、軟化点245℃、平均重合度n=54、臭素含有量52.5重量%であった。

【0033】

【合成例4】臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(SR-TBA400、エポキシ当量395(阪本薬品工業製))790g(1モル)とTBA394g(0.725モル)とジオキサン600gを四つ口フラスコにとり、テトラメチルアンモニウムクロライド5gを添加したのち、窒素気流下、還流温度(約100℃)にて、24時間反応した。反応終了後、合成例1と同様にし、淡黄色粉末の生成物を得た。この生成物は、酸価0.2(mgKOH/g)、エポキシ当量2,100、軟化点165℃、平均重合度n=6、臭素含有量52.1重量%であった。

【0034】また、合成例1で得た生成物については、2.8mm、と1mmのふるいを使用し、その粒径により3つに分類した。2.8mm以上のものを難燃剤(A1)、1~2.8mmのものを難燃剤(A2)、1mm以下のものを難燃剤(A3)とし、合成例2、3、4で得た生成物については、2mmのふるいを使用し、その粒径を2mm以下にした。以下これを難燃剤(B)、(C)、(D)と

いう。

【0035】今回、実施例及び比較例に使用するために

合成した難燃剤をまとめて第1表に示した。

*
第1表

難燃剤	A 1	A 2	A 3	B	C	D
合成 例 平均重合度 n 酸価 (KOHmg/g) エポキシ当量 (g/eq) 粒 径 (mm)	1	2	2	2	2	2
	1.5	1.5	1.5	2.2	5.4	6
	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2
	5050	5050	5050	40300	19100	2100
	2.8 以上	1~2.8	1以下	2以下	2以下	2以下

【0037】

【実施例1~4、比較例1~3】PBT樹脂(パロックス310(日本ジーイープラスチックス製))、に合成例で得られた難燃剤A~D、三酸化アンチモン、ガラス繊維などを第2表の割合で配合し、押出機にてペレタイズし、難燃性ポリエステル系樹脂組成物のペレット(A)を得た。

【0038】これを射出成型機にてそれぞれUL-94燃焼試験、アイソット衝撃試験、引張試験、曲げ試験、熱変形温度測定の各種試験片を成型し、各試験を行った。その結果を通常成型品の場合として第2表に示した。

【0039】次に、難燃性ポリエステル系樹脂組成物のペレット(A)100重量部に対して、通常成型品を粉碎して100重量部配合し、射出成型機にてそれぞれUL-94燃焼試験、アイソット衝撃試験、引張試験、曲げ試験、熱変形温度測定の各種試験片を成型し、各試験を行った。その結果をリサイクル1回目の場合として第3表に示した。ただし、ばらつき、燃焼試験以外は、下記式のようにして保持率を求めた。

【0040】

【数2】

$$\text{保持率} = \frac{\text{リサイクル1回品の値}}{\text{通常成型品の値}} \times 100 (\%)$$

※

*【0036】

【表1】

※【0041】更に、難燃性ポリエステル系樹脂組成物のペレット(A)100重量部に対して、リサイクル1回品を粉碎して100重量部配合し、射出成型機にて各種試験片を成型し、各試験を行った。その結果をリサイクル2回目の場合として、上記と同様に通常成型品に対する保持率として第4表に示した。

【0042】同様に、難燃性ポリエステル系樹脂組成物のペレット(A)100重量部に対して、リサイクル2回品を粉碎して100重量部配合し、射出成型機にて各種試験片を成型した。この操作を繰り返し7回行ったその結果をリサイクル7回目の場合として、上記と同様に通常成型品に対する保持率として第5表に示した。

【0043】また、難燃性ポリエステル系樹脂組成物のペレット及びリサイクル成型品を作るときに配合した混合ペレット5gを入れ密封した容器に導入管と排気管を取り付け、導入管からはHeが50ml/minの速度で入るように、排気管出口は2m-Na2S2O3水溶液の吸収液に排気されるようにセットした。この容器を恒温槽中で280°C、1時間加熱し、発生したBr系ガスを吸収液に補足した。この後、対試料で0.1ppmまで検出できるように吸収液を濃縮し、イオンクロマト分析法にてBrイオンを定量した。この時得られた値を試料量に対しての量として表わしppm単位で表示した。

【0044】

【表2】

11

12

第2表

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
難燃剤	B	C	A3	A2	A1	D	Br-PC ^K	
配 合	PBT樹脂	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	59.6
	難燃剤	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.0
	三酸化アンチモン	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	ガラス繊維	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	ドリップ防止剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
衝撃強さ	アイソ'ット (kg cm/cm ²)	4.5	4.7	5.0	5.0	4.7	4.7	4.3
引 張 試 験	引張強度(kg/cm ²)	890	920	930	930	920	980	960
	引張伸び率(%)	3.4	3.2	3.6	3.6	3.4	3.4	3.4
	ばらつき(kg/cm ²)	2.9	3.2	2.2	3.2	5.2	2.2	1.3
曲 げ 試 験	曲げ強度(kg/cm ²)	1530	1570	1540	1530	1540	1600	1520
	曲げ 弾性率 (kg/cm ²)	48200	49900	48100	48300	49000	49000	47600
	ばらつき(kg/cm ²)	3.2	4.2	3.3	4.2	8.2	6.0	1.7
熱変形温度(°C)	196	196	194	194	194	196	189	
M.I.(235°C-1Kg)	3.2	3.1	2.8	2.9	2.8	0.9	2.1	
燃焼性	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	
Brガス発生量(ppm)	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	

※ Br-PC : 奥素化ポリカーボネート

【0045】

* * 【表3】

第3表

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
配合燃剤		B	C	A3	A2	A1	D	Br-PC ^K
通常成型品	ペレット(A)	100	100	100	100	100	100	100
引張試験	衝撃強さ 保持率 (%)	98.2	97.3	97.2	98.1	95.2	97.3	94.2
引張強度 保持率 (%)	98.0	98.1	97.2	97.5	97.3	96.5	96.2	
引張伸び率 保持率 (%)	98.3	99.9	99.8	99.5	98.9	95.4	97.1	
ばらつき(kg/cm ²)	27	28	19	28	48	29	15	
曲げ試験	強度強度 保持率 (%)	98.9	99.1	99.2	99.3	98.4	97.3	96.5
曲げ弾性率 保持率 (%)	98.9	99.8	100.0	99.5	99.8	99.3	98.5	
ばらつき(kg/cm ²)	25	28	27	35	69	29	13	
熱変形温度	保持率 (%)	99.6	99.7	99.8	99.8	99.5	99.4	100.0
M.I.	保持率 (235°C-325g) (%)	100.3	107.4	108.3	107.5	108.3	183.6	108.3
燃焼性	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-2
Brガス発生量(ppm)	0.6	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	2.8	

※ Br-PC : 奥素化ポリカーボネート

【0046】

* * 【表4】

第4表

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
難燃剤		B	C	A 3	A 2	A 1	D	Br-PC ^k
配	ペレット(A)	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
合	リサイクル1回品	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
衝撃強さ	保持率 (%)	97.5	95.7	95.1	96.3	93.3	95.7	89.9
引張試験	引張強度 保持率 (%)	98.2	96.3	95.7	95.4	95.2	94.2	94.6
	引張伸び率 保持率 (%)	97.8	99.8	100.0	98.1	98.5	90.5	96.2
	ばらつき (kg/cm ²)	25	24	20	23	53	32	14
曲げ試験	強屈強度 保持率 (%)	98.2	97.9	97.5	97.9	96.5	95.9	95.3
	曲げ弾性率 保持率 (%)	97.3	100.0	99.5	99.8	99.5	99.4	97.1
	ばらつき (kg/cm ²)	24	27	24	33	62	35	16
熱変形温度	保持率 (%)	99.1	99.8	99.7	99.5	99.1	99.5	100.3
M. I.	保持率 (235°C-325g) (%)	100.5	115.6	114.1	115.3	118.8	230.7	115.1
燃焼性		V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-2
Brガス発生量 (ppm)		0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	3.4

※ Br-PC : 奥素化ポリカーボネート

【0047】

* * 【表5】

第5表

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
難燃剤	B	C	A3	A2	A1	D	Br-Pc*	
配 合	ペレット(A)	100	100	100	100	100	100	100
	リサイクル回品	100	100	100	100	100	100	100
衝撃強さ	保持率 (%)	95.2	90.9	91.0	92.2	91.5	93.6	86.0
引 張 試 験	引張強度 (%)	97.4	94.7	93.2	93.0	93.5	92.2	93.5
	保持率 (%)	96.7	100.0	96.9	96.6	97.4	88.2	94.4
	ばらつき(kg/cm ²)	27	21	32	39	62	54	10
曲 げ 試 験	強度強度 (%)	97.7	96.0	96.2	96.1	95.5	93.9	95.0
	保持率 (%)	95.9	101.0	99.0	100.0	99.5	98.4	95.3
	ばらつき(kg/cm ²)	23	25	29	38	62	26	17
熱変形温度	保持率 (%)	98.5	99.5	100.0	99.8	98.7	98.5	101.0
M. I.	保持率 (235°C-325g) (%)	100.0	120.8	120.0	119.2	124.5	288.9	119.0
燃焼性	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-2
Brガス発生量(ppm)	0.7	0.4	0.3	0.4	0.5	0.3	7.5	

※ Br-Pc : 奥素化ポリカーボネート

【0048】

【各種試験方法】引張試験はJISK7113、曲げ試験はJISK7203、アイゾット衝撃試験はJISK7110(Vノッチつき、1/8")、熱変形温度測定はJISK7207(18.6kg/cm²)、メルトインデックス(以下M.I.と略す)はJISK7210、燃焼性試験はUL-94(1/16")に準じて行なった。また、引張試験と曲げ試験のばらつきについては、5本の試験片を用いて測定を行い、その強度の最大値と最小値の差をばらつきとした。

【0049】

【発明の効果】以上、本発明による一般式のハロゲン含有エポキシ変性物の酸価及びエポキシ当量を厳しく限定*40

*し、その粒径を小さくすること、更に、難燃助剤や強化充填剤と共にポリエステル系樹脂に配合した樹脂組成物を熱可塑性プラスチックの流れ試験方法の装置を用いて、235°Cで325gの荷重をかけたときの流れ性が1.0g/10分以上とすることによって、成形時などの熱滞留に対しても、リサイクル使用した時も、エンジニアリングプラスチックスとしての特徴である耐衝撃性、耐熱性などの物性低下が生じないで、高い難燃性が付与でき、得られたポリエステル系樹脂組成物及びリサイクル樹脂組成物は腐食性ガスの発生が極めて少なくなることにより、微弱電流を使用するリレーやコネクターの金属接点部分の腐食がない成形品を提供する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CD052 CD122 CF041 CF051
CF061 CF071 DA017 DA037
DA067 DE096 DE126 DE187
DE237 DG047 DG057 DJ007
DJ027 DJ057 DL007 DM007
FA047 FD017 FD136 GQ01